

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-8741

(P2002-8741A)

(43)公開日 平成14年1月11日 (2002.1.11)

(51)Int.Cl.
H 01 M 14/00
H 01 L 31/04

識別記号

F I
H 01 M 14/00
H 01 L 31/04

デコード (参考)
P 5 F 0 5 1
Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 26 頁)

(21)出願番号 特願2000-189543(P2000-189543)

(22)出願日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(71)出願人 000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者 中村 善貞
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
(74)代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平 (外4名)
F ターム (参考) 5F051 AA14
5H032 AA06 AS16 BB02 CC11 CC17
EE01 EE02 EE16 HH01

(54)【発明の名称】 光電変換素子および光電池

(57)【要約】

【課題】半導体のエネルギーレベルを簡易に調整することで、取り出し電圧に優れ、変換効率が高く、しかも簡便に製造し得る色素増感光電変換素子を提供すること。

【解決手段】色素により増感した半導体微粒子層および電荷移動層を有する光電変換素子において、該半導体微粒子層が、これを構成する主たる第一の金属元素と共に少なくとも一種の第二の金属元素を、主たる金属元素の0.01mol%以上50mol%未満含有する光電変換素子及びこれを用いた光電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 色素により増感した半導体微粒子層および電荷移動層を有する光電変換素子において、該半導体微粒子層が、これを構成する主たる第一の金属元素と共に少なくとも一種の第二の金属元素を、主たる金属元素の0.01m o 1%以上50m o 1%未満含有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 該半導体微粒子層が第一の金属元素を含有する微粒子を第二の金属元素の化合物の存在下で焼成することにより形成されたものであることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項3】 第二の金属元素が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、珪素、または遷移金属元素であることを特徴とする請求項1または2に記載の光電変換素子。

【請求項4】 第二の金属元素が、アルカリ金属、ストロンチウムまたは1価の遷移金属元素であることを特徴とする請求項3に記載の光電変換素子。

【請求項5】 第二の金属元素の化合物が、該金属の水酸化物、酸化物、または塩であることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項6】 上記半導体微粒子を構成する第一の金属元素が、チタン、鉄、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、スズおよびタンクスチタンより選ばれたものであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項7】 電荷移動層が融融塩電解質または無機ホール輸送剤を含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載された光電変換素子を用いることを特徴とする光電池。

【請求項9】 請求項1～7のいずれかに記載された光電変換素子から構成されることを特徴とする光電池モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は色素で増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子およびそれを用いた光電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 太陽発電は単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物太陽光電池が実用化もしくは主な研究開発の対象となっているが、普及させる上で製造コスト、原材料確保、エネルギー消費時間が長い等の問題点を克服する必要がある。一方、大面积化や低価格化を目指した有機材料を用いた太陽電池もこれまでにも多く提案されているが、変換効率が低く、耐久性も悪いという問題があった。

【0003】 こうした状況の中で、Nature(第353巻、第737～740頁、1991年)および米国特許4927721号等に、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および太陽電池、ならびにこれを形成するための材料および製造技術が開示された。提案された電池は、ルテニウム錯体によって分光増感された二酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この方式の第一の利点は二酸化チタン等の安価な酸化物半導体を高純度に精製することなく用いることができるため、安価な光電変換素子を提供できる点であり、第二の利点は用いられる色素の吸収がプロードなため、可視光線のほぼ全波長領域の光を電気に変換できることである。しかし、この素子は、取り出すことのできる電圧が小さいという問題があった。これに対し、伝導帯のエネルギーレベルの高い半導体を用いることがいくつか提案されているが、そのエネルギーレベルは半導体に固有であり、調整は困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、半導体のエネルギーレベルを簡易に調整することで、取り出し電圧に優れる色素増感光電変換素子を提供することにある。本発明の他の目的は、簡便に製造し得る変換効率の高い色素増感光電変換素子を提供することにある。本発明の他の目的は、上記光電変換素子を用いた光電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、下記構成の光電変換素子及び光電池が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 色素により増感した半導体微粒子層および電荷移動層を有する光電変換素子において、該半導体微粒子層が、これを構成する主たる第一の金属元素と共に少なくとも一種の第二の金属元素を、主たる金属元素の0.01m o 1%以上50m o 1%未満含有することを特徴とする光電変換素子。
2. 該半導体微粒子層が第一の金属元素を含有する微粒子を第二の金属元素の化合物の存在下で焼成することにより形成されたものであることを特徴とする上記1に記載の光電変換素子。
3. 焼成が、加熱、電磁波の照射、電界もしくは磁界への暴露、通電、及びこれらの組み合わせのいずれかで行われることを特徴とする上記2に記載の光電変換素子。
4. 第二の金属元素が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、珪素、または遷移金属元素であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の光電変換素子。
5. 第二の金属元素が、アルカリ金属、ストロンチウムまたは1価の遷移金属元素であることを特徴とする上記4に記載の光電変換素子。
6. 第二の金属元素の化合物が、該金属の水酸化物、酸

化物、または塩であることを特徴とする上記2～5のいずれかに記載の光電変換素子。

7. 上記半導体微粒子を構成する第一の金属元素が、チタン、鉄、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、スズおよびタンゲステンより選ばれたものであることを特徴とする上記1～6のいずれかに記載の光電変換素子。

8. 電荷移動層が溶融塩電解質または無機ホール輸送剤を含有することを特徴とする上記1～7のいずれかに記載の光電変換素子。

9. 上記1～8のいずれかに記載された光電変換素子を用いることを特徴とする光電池。

10. 上記1～8のいずれかに記載された光電変換素子から構成されることを特徴とする光電池モジュール。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、詳述する。まず、本発明の光電変換素子の感光層となる色素により増感された半導体微粒子層について、その概要を述べる。本発明で「色素により増感する」とは、本来半導体が吸収することができる波長を、色素を該半導体表面に接することにより、より長波長に吸収を示すことができるようすることである。すなわち、色素にて吸収した光により電荷分離した励起電子を半導体の伝導帯に注入することにより、より長波長の光によっても電荷分離を可能にすることである。本発明の光電変換素子の半導体微粒子層は、半導体微粒子を焼成により層状にしたものであり、半導体微粒子間は電気的に結合した状態にある。したがって、色素上で電荷分離した電子は、半導体微粒子層の電気的に結合した伝導帯を速やかに拡散することができる。半導体微粒子の焼成は、一般的には加熱により行われる。例えば半導体微粒子が酸化チタンの場合、400～550°Cにて加熱することにより、半導体微粒子が酸化亜鉛の場合、550～650°Cにて加熱することにより行われる。加熱時間は10分～10時間程度である。また、加熱以外にも、電磁波の照射、電界もしくは磁界への暴露、通電により同様の効果が得られる。なお、本発明において、「焼成」とは、半導体微粒子を電気的に結合することを言い、例えば上記加熱および電磁波の照射、電界もしくは磁界への暴露、通電およびこれらの組み合わせにより行うことができる。

【0007】焼成時に、半導体微粒子層を構成する主たる第一の金属元素に対し、主たる金属元素とは異なる少なくとも一種の第二の金属元素が、主たる金属元素の0.01mol%以上50mol%未満存在するようことで、半導体微粒子層の伝導帯エネルギーレベルをコントロールすることができる。例えば第二の金属元素の化合物の存在下で焼成することにより半導体微粒子層の伝導帯エネルギーレベルをコントロールすることが可能である。

【0008】第二の金属元素としては、半導体微粒子層

の主たる金属元素と異なるものであれば何でも良いが、好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、珪素もしくは、遷移金属元素である。特に好ましいのは、アルカリ金属、アルカリ土類金属もしくは1価あるいは2価の遷移金属元素である。最も好ましいのは、アルカリ金属、ストロンチウムもしくは1価の遷移金属元素である。好ましい2価の遷移金属元素としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、スズなどが挙げられる。第二の金属元素の化合物としては、上記金属元素の水酸化物、酸化物、あるいは炭酸塩、硝酸塩、塩酸塩などの塩が好ましい。

【0009】半導体微粒子層については、さらに感光層として詳しく述べる。以下、感光層は、半導体微粒子層と同義である。次に、本発明の光電変換素子及びそれを用いた光電池の構成について説明する。

【0010】(1) 光電変換素子の構成

本発明の光電変換素子は、好ましくは図1に示すように、導電層10、下塗り層60、感光層(半導体微粒子層)20、電荷移動層30、対極導電層40の順に積層し、前記感光層20を色素22によって増感された半導体微粒子21と該半導体微粒子21の間の空隙に浸透した電荷輸送材料23とから構成する(半導体微粒子21は互いに接触、連結し、多孔性の膜を形成している)。電荷輸送材料23は、電荷移動層30に用いる材料と同じ成分からなる。また光電変換素子に強度を付与するため、導電層10および/または対極導電層40の下地として、基板50を設けてもよい。以下本発明では、導電層10および任意で設ける基板50からなる層を「導電性支持体」、対極導電層40および任意で設ける基板50からなる層を「対極」と呼ぶ。なお、図1中の導電層10、対極導電層40、基板50は、それぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40a、透明基板50aであっても良い。この光電変換素子を外部負荷に接続して電気的仕事をさせる目的(発電)で作られたものが光電池であり、光学的情報のセンシングを目的に作られたものが光センサーである。光電池のうち、電荷輸送材料23が主としてイオン輸送材料からなる場合を特に光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。

【0011】図1に示す本発明の光電変換素子において、色素22により増感された半導体微粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等を励起し、励起された色素22等中の高エネルギーの電子が半導体微粒子21の伝導帯に渡され、さらに拡散により導電層10に到達する。このとき色素22等の分子は酸化体となっている。光電池においては、導電層10中の電子が外部回路で仕事をしながら対極導電層40および電荷移動層30を経て色素22等の酸化体に戻り、色素22が再生する。感光層20は負極(光アノード)として働き、対極40は正極として働く。それぞれの層の境界(例えば導

電層10と感光層20との境界、感光層20と電荷移動層30との境界、電荷移動層30と対極導電層40との境界等)では、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していくてもよい。以下各層について詳細に説明する。

【0012】(A)導電性支持体

導電性支持体は、(1)導電層の単層、または(2)導電層および基板の2層からなる。(1)の場合は、導電層として強度や密封性が十分に保たれるような材料が使用され、例えば、金属材料を用いることができる。

(2)の場合、感光層側に導電剤を含む導電層を有する基板を使用することができる。好ましい導電剤としては金属(例えば白金、金、銀、銅、亜鉛、チタン、アルミニウム、インジウム等)、炭素、または導電性金属酸化物(インジウムースズ複合酸化物、酸化スズにフッ素またはアンチモンをドープしたもの等)が挙げられる。導電層の厚さは0.02~10μm程度が好ましい。

【0013】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲は50Ω/□以下であり、さらに好ましくは20Ω/□以下である。

【0014】導電性支持体側から光を照射する場合には、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上あることを意味し、50%以上であるのが好ましく、80%以上が特に好ましい。

【0015】透明導電性支持体としては、ガラスまたはプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布または蒸着等により形成したものが好ましい。透明導電層として好ましいものは、フッ素もしくはアンチモンをドーピングした二酸化スズあるいはインジウムースズ酸化物(ITO)である。透明基板には低コストと強度の点で有利なソーダガラス、アルカリ溶出の影響のない無アルカリガラスなどのガラス基板のほか、透明ポリマーフィルムを用いることができる。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオタクチックポリスチレン(SPS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAr)、ポリスルファン(PSF)、ポリエステルスルファン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、プロム化フェノキシ等がある。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラスまたはプラスチックの支持体1m²当たり0.01~100gとするのが好ましい。

【0016】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの材質は白金、金、ニッケル、チタン、アルミニウム、銅、銀、等の金属が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上に導電性の酸化スズまた

はITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は、好ましくは10%以内、より好ましくは1~5%とする。

【0017】(B)下塗り層

本発明では対極と導電性支持体の短絡を防止するため、予め導電性支持体の上に緻密な酸化物半導体の薄膜層を下塗り層として塗設しておくことが好ましい。下塗り層として好ましい酸化物半導体としては、後の(C)

(1)に説明する半導体微粒子に記載した半導体と同じであり、感光層の半導体と同種であることが好ましい。具体的には、好ましくはTiO₂、ZnO、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、Nb₂O₅であり、特に好ましくはTiO₂である。下塗り層の作製法としては塗布法、スプレーイロリシス法、真空蒸着法、スパッタリング法、キャスト法、スピンドル法、浸漬法、電解メッキ法を用いて形成することができる。好ましくは塗布法、スプレーイロリシス法であり、特に好ましくはスプレーイロリシス法である。塗布法によって形成する場合、必要に応じて正孔をトラップしにくいバインダー樹脂や、レベリング剤、界面活性剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピンドル法、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは、米国特許第2681294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等の方法により塗布して正孔輸送層を形成することができる。

【0018】スプレーイロリシス法によりTiO₂下塗り層を設ける場合、加熱してある導電性支持体上に、霧状にチタン化合物溶液を吹き出し、下塗り層を設ける方法を用いることができる。Electrochimica Acta, vol 140, No. 5, 643~652頁(1995)に記載されている。この場合の好ましいチタン化合物としては、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラブロキシド、チタニウムアセチルアセトネート、ジイソプロポキシチタニウムーピースアセチルアセトネート、テトラ四塩化チタンなどであり、好ましくはチタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムアセチルアセトネート、ジイソプロポキシチタニウムーピースアセチルアセトネートであり、特に好ましくはチタニウムテトライソプロポキシドである。これらチタン化合物はそれを溶解する溶剤と共に用いることができる。好ましい溶剤はメタノール、エタノール、イソブロバノール、アセチルアセトンであり、好ましくはエタノール、イソブロバノール、アセチルアセトンである。これら溶剤は混合して用いてもよい。チタン化合物の濃度としては、0.01mol/l以上5mol/l以下であることが好ましく、更に好ましくは0.05mol/l以上2mol/l以下であり、特に好ましくは0.05mol/l以上

1 mol/l以下である。導電性支持体の温度としては200°C以上600°C以下が好ましく、更に好ましくは300°C以上600°C以下であり、特に好ましくは350°C以上500°C以下である。下塗り層の好ましい膜厚は5~1000nm以下であり、10~500nmがさらに好ましい。

【0019】(C) 感光層

感光層において、半導体微粒子は感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い、電子と正孔を生ずる。色素増感された半導体では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子（または正孔）を受け取り、伝達する役割を担う。本発明で用いる半導体は、光励起下で伝導体電子がキャリアーとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。

【0020】(1) 半導体微粒子

半導体微粒子としては、シリコン、「ゲルマニウムのような単体半導体、III-V系化合物半導体、金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）、またはペロブスカイト構造を有する化合物（例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等）等を使用することができる。これらの単体あるいは化合物の金属元素が、感光層を構成する主たる第一の金属元素である。

【0021】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、またはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウム-ヒ素または銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0022】本発明に用いる半導体微粒子の好ましい具体例は、Si、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、ZnS、PbS、Bi₂S₃、CdSe、CdTe、GaP、InP、GaAs、CuInS₂、CuInSe₂等の微粒子であり、より好ましくはTiO₂、ZnO、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃もしくはNb₂O₅、またはチタン酸アルカリ土類金属もしくはチタン酸アルカリ金属微粒子であり、特に好ましくはTiO₂、ZnO、SnO₂またはNb₂O₅微粒子であり、最も好ましくはTiO₂微粒子である。これらの半導体は単独で用いてもよいし、複合物（混合物、混晶、固溶体など）として用いてもよい。

【0023】本発明に用いる半導体微粒子は単結晶でも多結晶でもよい。変換効率の観点からは単結晶が好まし

いが、製造コスト、原材料確保、エネルギー・パッケイ・タイム等の観点からは多結晶が好ましく、半導体微粒子からなる多孔質膜が特に好ましい。

【0024】半導体微粒子の粒径は一般にnm~μmのオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は5~200nmであるのが好ましく、8~100nmがより好ましい。本発明では、10nm以上の粒径の粒子と10nm以下の粒径の粒子が含まれていることが好ましい。また、分散液中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径は0.01~30μmが好ましい。

【0025】粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは10nm以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0026】半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」（1995年）等に記載のゾルーゲル法、

杉本忠夫の「新合成法ゾルーゾル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」、またりあ、第35巻、第9号、1012~1018頁（1996年）に記載のゾルーゾル法が好ましい。またDegussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0027】半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾルーゲル法、ゾルーゾル法、塩化物の酸水素塩中の高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版（1997年）に記載の硫酸法および塩素法を用いることもできる。さらにゾルーゲル法として、Barbeらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157~3171頁（1997年）に記載の方法や、Burnsideらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419~2425頁に記載の方法も好ましい。

【0028】酸化チタンは、主としてアナターゼ型とルチル型の2種類の結晶型があるが、本発明ではアナターゼ型が好ましい。両者の混合物の場合は、アナターゼ型の含率が高い方が好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。なお、アナターゼ含率は、X線回折法により求めることができ、アナターゼおよびルチルに由来する回折ピーク強度の比率から求めることができる。

【0029】(2) 半導体微粒子膜

半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のゾルーゲル法等を使用することもできる。光電変換素子の量産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮した場合、湿式

の製膜方法が比較的有利である。湿式の製膜方法としては、塗布法、印刷法が代表的である。

【0030】分散媒としては、水または各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソブロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が挙げられる。分散の際、必要に応じて例えばポリエチレングリコールのようなポリマー、界面活性剤、酸、またはキレート剤等を分散助剤として用いてもよい。ポリエチレングリコールの分子量を変えることで、分散液の粘度が調節可能となり、さらに剥がれにくい半導体層を形成したり、半導体層の空隙率をコントロールできるので、ポリエチレングリコールを添加することは好ましい。

【0031】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子（あるいは異なるバインダー、添加剤）を含有する塗布層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布には、エクストルージョン法またはスライドホッパー法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布しても良く、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0032】一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため、光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1～100μmである。太陽電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは1～30μmが好ましく、2～25μmがより好ましい。半導体微粒子の支持体1m²当たり塗布量は0.5～100gが好ましく、3～50gがより好ましい。

【0033】半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに、塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために、既に述べた方法で焼成する必要がある。焼成としては加熱処理するのが好ましい。この焼成は、前記した第二の金属元素の存在下に行われることは、既に述べた。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持体を用いる場合、高温処理は支持体の劣化を招くため、好ましくない。またコストの観点からもできる限り低温であるのが好ましい。低温化は、電磁波の照射、電界もしくは磁界への暴露、通電により可能である。さらに焼成時、5nm以下の小さい半導体微粒子の併用や鉛酸もしくは、半導体を構成する金属のアルコキシド化合物、ハロゲン化物あるいは同等の置換可能な基を含有する化合物を完全にもしくは部分的に加水分解し、かつ完全もしくは部分的に重合したもの共存下で行うことにより、さらに容易に可能となる。

【0034】焼成後半導体微粒子の表面積を増大させたり、半導体微粒子近傍の純度を高め、色素から半導体微粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキ処理や三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0035】半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるよう表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子の層を支持体上に塗布した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0036】(3) 色素

感光層に用いる増感色素は、可視域や近赤外域に吸収を有し、半導体を増感しうる化合物なら任意に用いることができるが、有機金属錯体色素、メチル色素、ポルフィリン系色素またはフタロシアニン系色素が好ましい。また、光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるために、二種類以上の色素を併用または混合することができる。この場合、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、併用または混合する色素とその割合を選ぶことができる。

【0037】こうした色素は半導体微粒子の表面に対して吸着能力の有る適当な結合基（interlocking group）を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、OH基、SO₃H基、-P(O)(OH)₂基または-O-P(O)(OH)₂基のような酸性基、あるいはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートまたはα-ケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基、-P(O)(OH)₂基または-O-P(O)(OH)₂基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチル色素の場合、メチル鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

【0038】以下、感光層に用いる好ましい増感色素を具体的に説明する。

(a) 有機金属錯体色素

色素が金属錯体色素である場合、金属フタロシアニン色素、金属ポルフィリン色素またはルテニウム錯体色素が好ましく、ルテニウム錯体色素が特に好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、WO98/50393号、特開2000-26487号等に記載の錯体色素が挙げられる。

【0039】さらに上記ルテニウム錯体色素は下記一般式(1)：

11

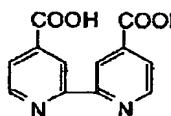
(A₁)_pRu(B-a)(B-b)(B-c) 一般式(1)

により表されるのが好ましい。一般式(1)中、A₁は
1または2座の配位子を表し、Cl、SCN、H₂O、
Br、I、CN、NCOおよびSeCN、ならびにβ-
ジケトン類、ショウ酸およびジチオカルバミン酸の誘導
体からなる群から選ばれた配位子が好ましい。pは0~*

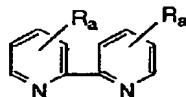
12

*3の整数である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞ
れ独立に下記式B-1~B-10:
【0040】
【化1】

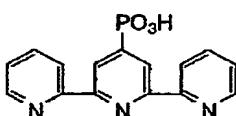
B-1



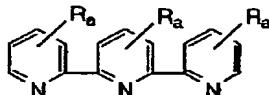
B-2



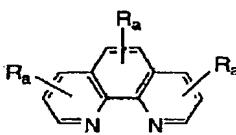
B-3



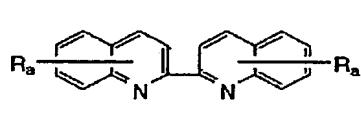
B-4



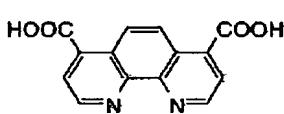
B-5



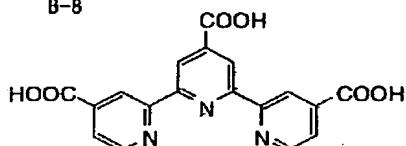
B-6



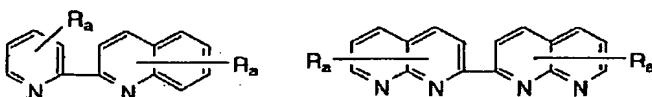
B-7



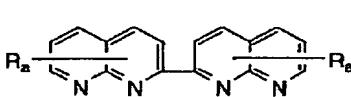
B-8



B-9



B-10



【0041】(上記式中、R_aは、水素原子または置換基を表し、置換基としてはたとえば、ハロゲン原子、炭素原子数1~12の置換または無置換のアルキル基、炭素原子数7~12の置換または無置換のアラルキル基、あるいは炭素原子数6~12の置換または無置換のアリール基、カルボン酸基、リン酸基(これらの酸基は塩を形成していてもよい)が挙げられ、アルキル基およびアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリール基およびアラルキル基のアリール部分

は単環でも多環(縮合環、環集合)でもよい。)により表される化合物から選ばれた有機配位子を表す。B-a、B-bおよびB-cは同一でも異なっていてもよく、いずれか1つまたは2つでもよい。

【0042】有機金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

40 【0043】

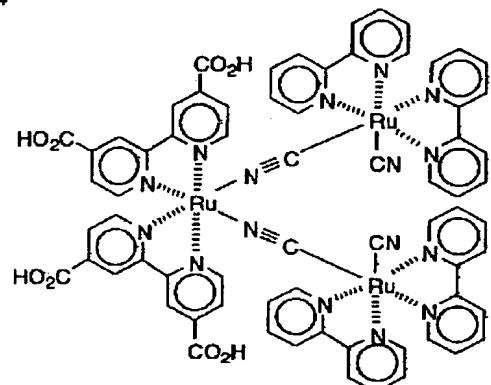
【化2】

No.	A ₁	P	B-a	B-b	B-c	R _a
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—	—
R-12	SCN	1	B-8	B-2	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	—	—

【0044】

【化3】

R-14



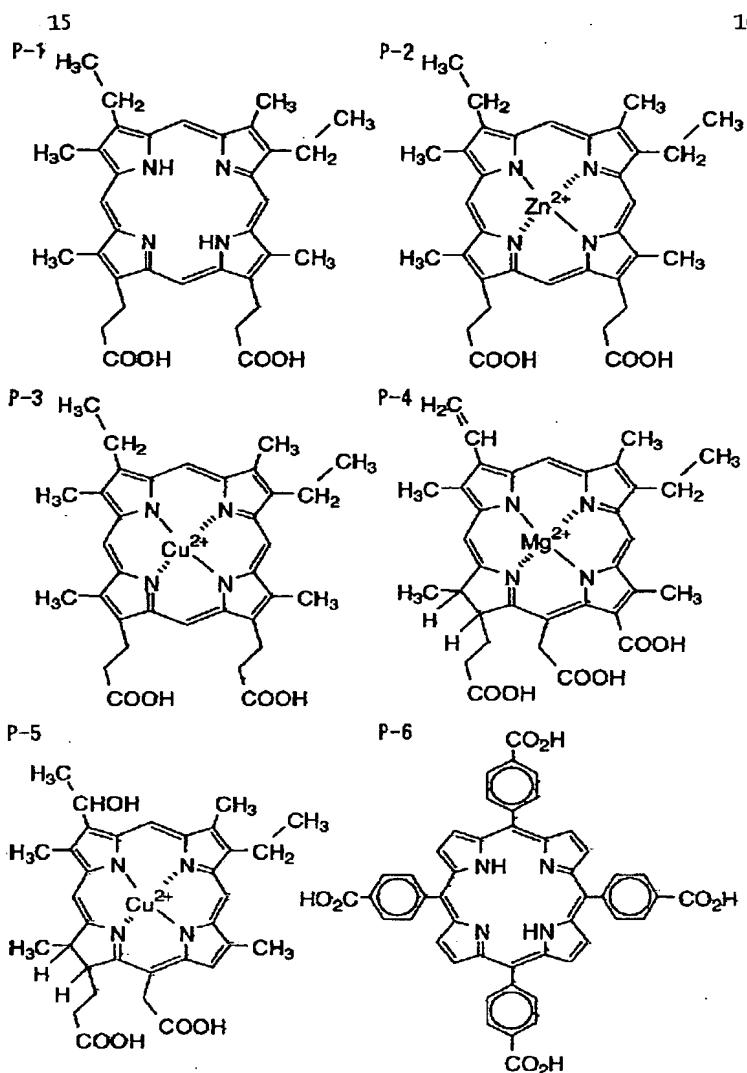
20

30

【0045】

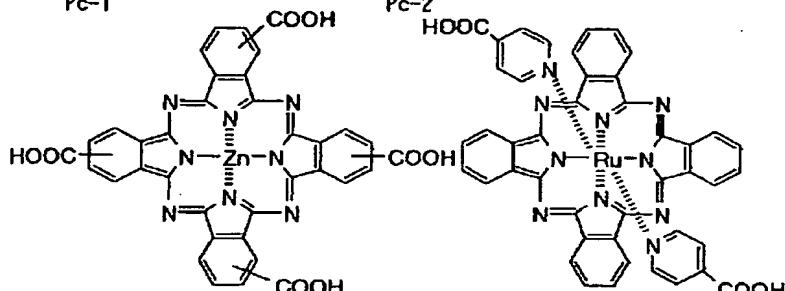
【化4】

20



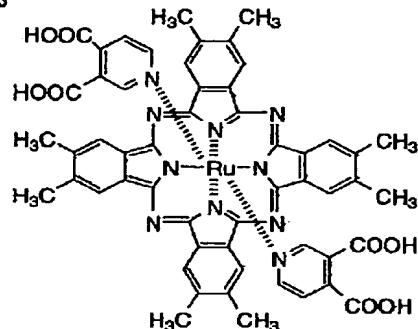
[0046]

【化5】

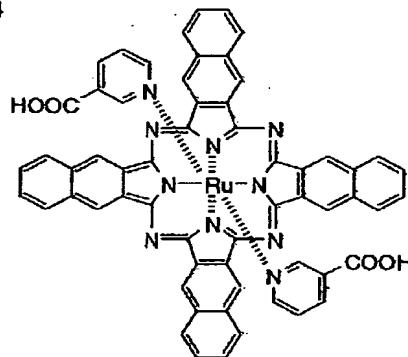
17
Pc-1

Pc-2

Pc-3



Pc-4



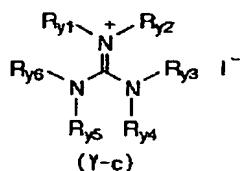
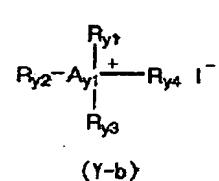
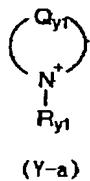
【0047】(b) メチン色素本発明に使用する色素の好ましいメチン色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリリウム色素などのポリメチン色素である。本発明で好ましく用いられるポリメチン色素の例は、特開平11-35836号、特開平11-67285号、特開平11-86916号、特開平11-97725号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730号、特開平11-214731号、特開平11-238905号、欧州特許892411号および同911841号の各明細書に記載の色素である。

【0048】(4) 半導体微粒子への色素の吸着
半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流

して行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピンドル法、スプレー法等がある。色素を溶解する溶媒として好ましいのは、例えば、アルコール類(メタノール、エタノール、t-ブタノール、ベンジルアルコール等)、ニトリル類(アセトニトリル、ブロビオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等)、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素(ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、ジメチルスルホキシド、アミド類(N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等)、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、炭酸エステル類(炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等)、ケトン類(アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサン等)、炭化水素(ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等)やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0049】色素の全吸着量は、多孔質半導体電極基板の単位表面積(1m²)当たり0.01~100mmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01~1mmolの範囲であるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多くなると半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。色素の吸着量を増大させるためには、吸着前に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さずに40~80°Cの間で素早く色素を吸着させるのが好ましい。また、色素間の凝集などの相互作用を低減する目的で、無色の化合物を色素に添加し、半導体微粒子と共に吸着させてもよい。この目的で有効な化合物は界面活性な性質、構造をもった化合物であり、例えば、カルボキシル基を有するステロイド化合物(例えばケノデオキシコール酸)やスルホン酸塩類の界面活性剤が挙げられる。

【0050】未吸着の色素は、吸着後速やかに洗浄により除去するのが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのが好ましい。色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはビリジン、4-t-ブチルビリジン、ポリビニルビリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解し*



【0055】一般式(Y-a)中、Q_{y₁}は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子團を表す。Q_{y₁}は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により構成されるのが好ましい。Q_{y₂}により形成される5員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。Q_{y₃}により形成される6員環は、ビリジン環、ビリミジン環、ビリダジン環、ビラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ビリジン環であるのがより好ましい。

【0056】一般式(Y-b)中、A_{y₁}は窒素原子又はリン原子を表す。

【0057】一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-

*で用いてもよい。

【0051】(D) 電荷移動層

電荷移動層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する層である。本発明で用いることのできる代表的な電荷輸送材料の例としては、①イオン輸送材料として、酸化還元対のイオンが溶解した溶液(電解液)、酸化還元対の溶液をポリマーマトリクスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する溶融塩電解質、さらには固体電解質が挙げられる。また、イオンがかかわる電荷輸送材料のほかに、②固体中のキャリアー移動が電気伝導にかかわる材料として、電子輸送材料や正孔(ホール)輸送材料、を用いることもできる。

【0052】(1) 溶融塩電解質

電荷移動層に用いられる溶融塩電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から特に好ましい。溶融塩電解質としては、例えばWO95/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁(1997年)等に記載されているビリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩を含む電解質を挙げることができる。特に、室温付近で溶融状態にある常温溶融塩電解質が好ましい。

【0053】好ましく用いることのできる溶融塩としては、下記一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)のいずれかにより表されるものが挙げられる。

【0054】

【化6】

c) 中のR_{y₁}~R_{y₆}は、それぞれ独立に、置換又は無置換のアルキル基(好ましくは炭素原子数1~24、直鎖状であっても分岐状であっても、また環式であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-t-エチルヘキシル基、t-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロヘンチル基等)、或いは置換又は無置換のアルケニル基(好ましくは炭素原子数2~24、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等)を表し、より好ましくは炭素原子数2~18のアルキル基又は炭素原子数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2~6のアルキル基である。

【0058】また、一般式(Y-b)中のR_{y₁}~R_{y₆}のうち2つ以上が互いに連結してA_{y₁}を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式(Y-c)中のR_{y₁}~R_{y₆}

γ のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0059】一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)中のQ_y及びR_{y1}～R_{y6}は、置換基を有してもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、シアノ基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N、N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基(フェニル基、トルイド基等)、複素環基(ビリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基(ビニル基、1-ブロベニル基等)等が挙げられる。

【0060】一般式(Y-a)、(Y-b)又は(Y-c)により表される化合物は、Q_{y1}又はR_{y1}～R_{y6}を介して多量体を形成してもよい。

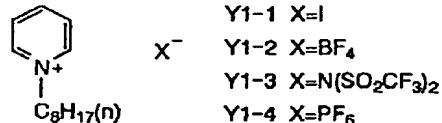
【0061】これらの溶融塩は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶融塩と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(Cl⁻、Br⁻等)、NSC⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃CF₂SO₂)₂N⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、Ph⁻、B⁻、(CF₃SO₂)₂C⁻等が好ましい例として挙げられ、(CF₃SO₂)₂N⁻又はBF₄⁻であるのがより好ましい。また、Li⁺など他のヨウ素塩を添加することもできる。

【0062】本発明で好ましく用いられる溶融塩の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。

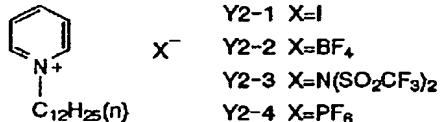
【0063】

【化7】

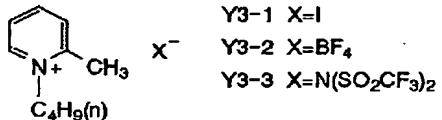
(Y1)



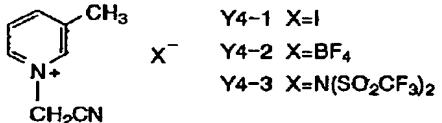
(Y2)



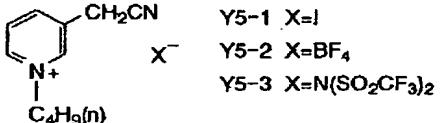
(Y3)



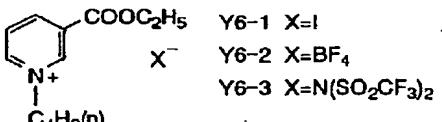
(Y4)



(Y5)

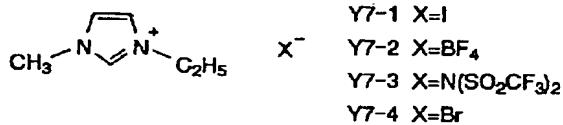


(Y6)

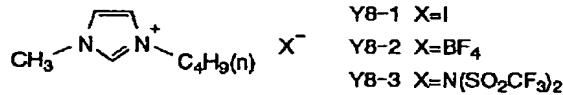


【0064】

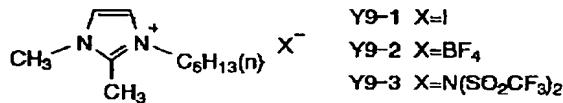
【化8】

23
(Y7)

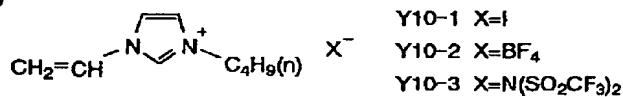
(Y8)



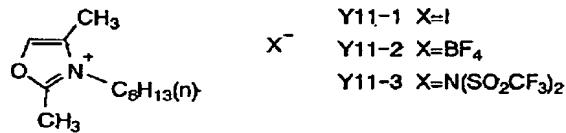
(Y9)



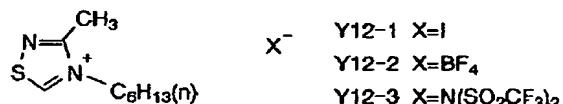
(Y10)



(Y11)



(Y12)



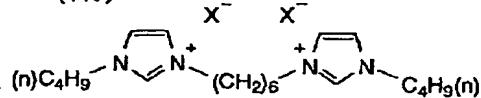
[0065]

[化9]

24

25

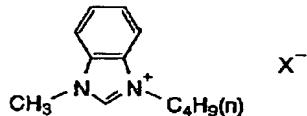
(Y13)



Y13-1 X=I
Y13-2 X=BF₄
Y13-3 X=N(SO₂CF₃)₂

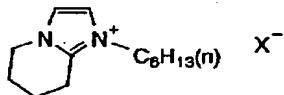
26

(Y14)



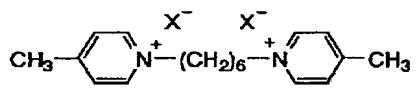
Y14-1 X=I
Y14-2 X=BF₄
Y14-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y15)



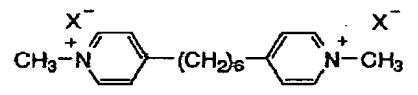
Y15-1 X=I
Y15-2 X=BF₄
Y15-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y16)



Y16-1 X=I
Y16-2 X=BF₄
Y16-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y17)



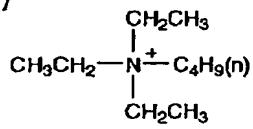
Y17-1 X=I
Y17-2 X=BF₄
Y17-3 X=N(SO₂CF₃)₂

【0066】

【化10】

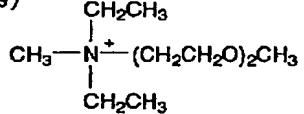
27

(Y18)

 X^-

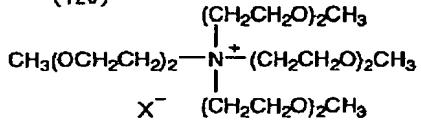
Y18-1 $X=I$
 Y18-2 $X=BF_4$
 Y18-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$
 Y18-4 $X=PF_6$

(Y19)

 X^-

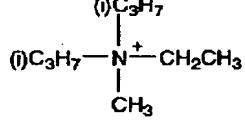
Y19-1 $X=I$
 Y19-2 $X=BF_4$
 Y19-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y20)



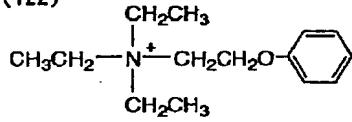
Y20-1 $X=I$
 Y20-2 $X=BF_4$
 Y20-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y21)

 X^-

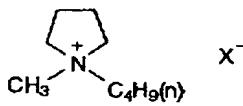
Y21-1 $X=I$
 Y21-2 $X=BF_4$
 Y21-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y22)



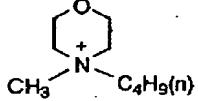
Y22-1 $X=I$
 Y22-2 $X=BF_4$
 Y22-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y23)

 X^-

Y23-1 $X=I$
 Y23-2 $X=BF_4$
 Y23-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y24)

 X^-

Y24-1 $X=I$
 Y24-2 $X=BF_4$
 Y24-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

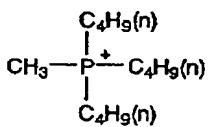
【0067】

【化11】

28.

29

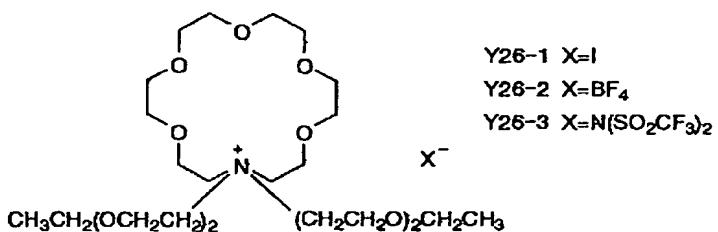
(Y25)



X^- Y25-1 $X=I$
Y25-2 $X=BF_4^-$
Y25-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

30

(Y26)



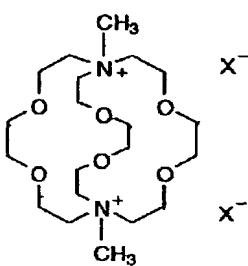
Y26-1 $X=I$
Y26-2 $X=BF_4^-$
Y26-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y27)



X^- Y27-1 $X=I$
Y27-2 $X=BF_4^-$
Y27-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y28)



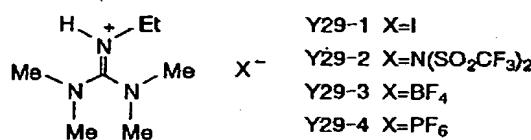
Y28-1 $X=I$
Y28-2 $X=BF_4^-$
Y28-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

[0068]

30 【化12】

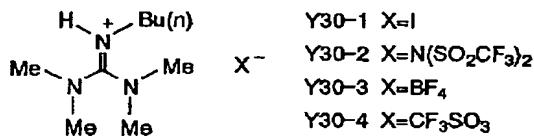
31

(Y29)

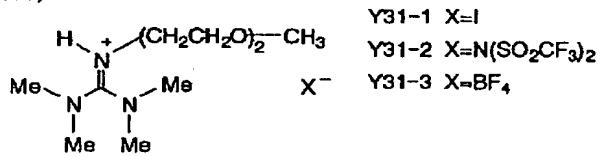


32

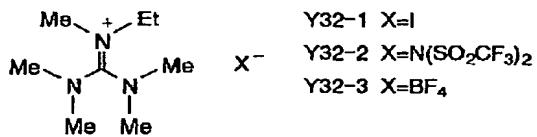
(Y30)



(Y31)

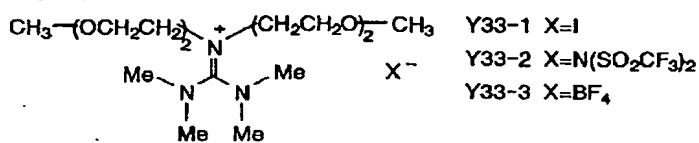


(Y32)

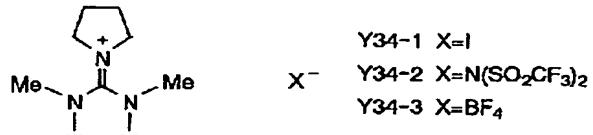


[0069]

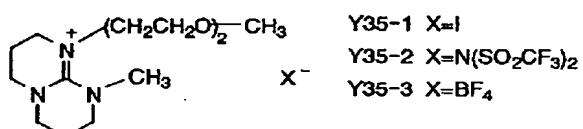
[化13]

33
(Y33)

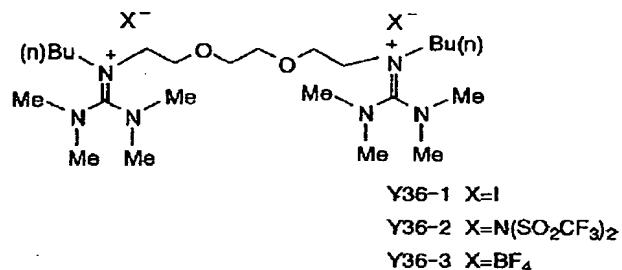
(Y34)



(Y35)



(Y36)



【0070】上記溶融塩電解質は常温で溶融状態であるものが好ましく、溶媒を用いない方が好ましい。後述する溶媒を添加しても構わないが、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのが特に好ましい。また、塩のうち、50質量%以上がヨウ素塩であることが好ましい。

【0071】電解質組成物にヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

【0072】(2) 電解液
電荷移動層に電解液を使用する場合、電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質はI₂とヨウ化物の組み合わせ(ヨウ化物としてはLiI、NaI、K₁、CsI、CaI₂などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨーダイド、ビリジニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など)、Br₂と臭化物の組み合わせ(臭化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ビリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム

ム化合物の臭素塩など)のほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノン-キノンなどを用いることができる。この中でもI₂とLiIやビリジニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。

【0073】好ましい電解質濃度は0.1M以上15M以下であり、さらに好ましくは0.2M以上10M以下である。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01M以上0.5M以下である。

【0074】電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキル

30

40

50

エーテル、ポリエチレンジリコールジアルキルエーテル、ポリブロビレンジリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレンジリコールモノアルキルエーテル、ブロビレンジリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレンジリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレンジリコール、ブロビレンジリコール、ポリエチレンジリコール、ポリブロビレンジリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。

【0075】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12)3157-3171(1997)に記載されているようなtert-ブチルビリジンや、2-ビコリン、2, 6-ルチジン等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0. 05M以上2M以下である。

【0076】(3) ゲル電解質

本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、"Polymer Electrolyte Reviews-1および2 (J.R. MacCallumとC.A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)"に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合はJ. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 46, 779(1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542(1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949(1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

【0077】また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、含窒素複素環(例えば、ビリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ビペリジン環、ビペラジン環など)であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬(例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネートなど)である。

【0078】(4) 正孔輸送材料

本発明では、溶融塩などのイオン伝導性電解質の替わりに、有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた固体の正孔輸送材料を使用することができる。

(a) 有機正孔輸送材料

本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、J. Hagen et al., Synthetic Metal 89(1997)215-220, Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585およびWO97/10617、特開昭59-194393号公報、特開平5-234681号公報、米国特許第4,923,774号、特開平4-308688号公報、米国特許第4,764,625号、特開平3-269084号公報、特開平4-129271号公報、特開平4-175395号公報、特開平4-264189号公報、特開平4-290851号公報、特開平4-364153号公報、特開平5-25473号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-320634号公報、特開平6-1972号公報、特開平7-138562号公報、特開平7-252474号公報、特開平11-144773号公報等に示される芳香族アミン類や特開平11-149821号公報、特開平11-148067号公報、特開平11-176489号公報等に記載のトリフェニレン誘導体類を好ましく用いることができる。また、Adv. Mater. 1997, 9, No. 7, p557, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No. 3, p303-307, JACS, Vol 120, No. 4, 1998, p664-672等に記載されているオリゴチオフェン化合物、K. Murakoshi et al., Chem. Lett. 1997, p471に記載のポリビロール、"Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4 (NALWA著、WILEY出版)"に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトルイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。

【0079】(b) 無機正孔輸送材料

無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができる。この目的のp型無機化合物半導体は、バンドギャップが2 eV以上であることが好ましく、さらに2. 5 eV以上であることが好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ボテンシャルは色素の正孔を還元できる条件から、色素吸着電極のイオン化ボテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によってp型無機化合物半導体のイオン化ボテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4. 5 eV以上5. 5 eV以下であることが好ましく、さらに4. 7 eV以上5. 3 eV以下であることが好ましい。好ましいp型無機化合物半導体は一価の銅を含む化合物半導体であり、一価の銅を含む化合物半導体の例としてはCuI, CuSCN, CuInSe₂, CuIn, CuIn₂Se等である。

Ga) Se₂, CuGaSe₂, Cu₂O, CuS, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe, などが挙げられる。この中でも Cu I および Cu SCN が好ましく、Cu I が最も好ましい。このほかの p 型無機化合物半導体として、GaP, NiO, CoO, FeO, Bi₂O₃, MoO₃, Cr₂O₃ 等を用いることができる。p 型無機化合物半導体を含有する電荷移動層の好ましいホール移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上 $10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以下であり、さらに好ましくは $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上 $10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以下である。また、電荷移動層の好ましい導電率は 10^{-8} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下であり、さらに好ましくは 10^{-6} S/cm 以上 10 S/cm 以下である。

【0080】本発明の正孔輸送層はアクセプタードーピングを行って、キャリヤ濃度や導電率を向上することも必要に応じて行うことができる。本発明のドーパントとして好ましく使用されるのは、ヨウ素、トリス(4-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネート、NO₂PF₆、SbCl₅、I₂、Br₂、HClO₄、(n-C₄H₉)₄ClO₄、トリフルオロ酢酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、FeCl₃、AuCl₃、NO₂SbF₆、AsF₅、NOBF₄、LiBF₄、H₃[PMo₁₂O₄₀]、Li[(CF₃SO₂)₂N]、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)、フラーレンC60等であるが、これに限定されるものではない。ドーパントを添加する場合の好ましい添加量は化合物半導体に対して 0.0001 質量% 以上 5 質量% 未満であり、さらに好ましい範囲は 0.001 質量% 以上 3 質量% 未満である。

【0081】(5) 電荷移動層の形成

電荷移動層の形成方法に関しては、2通りの方法を採用することができる。1つは感光層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間隙に液状の電荷移動層を挟み込む方法である。もう1つは感光層上に直接、電荷移動層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0082】前者の場合、電荷移動層の挟み込み方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセス、または常圧より低い圧力にして間隙の気相を液相に置換する真空プロセスを利用できる。

【0083】後者の場合、湿式の電荷移動層においては未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏洩防止措置を施すことになる。またゲル電解質の場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法があり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することもできる。電解液のほか湿式有機正孔輸送材料やゲル電解質を付与する方法としては、前述の半導体微粒子層や色素の付与と同様の方法を利用できる。

【0084】固体電解質や固体の正孔(ホール)輸送材料の場合には真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷移動層を形成し、その後対極を付与することもで

きる。有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンドルコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができる。無機固体化合物の場合も、キャスト法、塗布法、スピンドルコート法、浸漬法、電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。

【0085】本発明の光電変換素子の電荷移動層の好ましい膜厚は、色素を吸着した半導体微粒子含有層に $0.005 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 未満であり、さらに好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $70 \mu\text{m}$ 未満であり、特に好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 未満である。

【0086】(E) 対極

対極は前記の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電材としては、金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等)、炭素、または導電性金属酸化物(インジウム-スズ複合酸化物、フッ素ドーブ酸化スズ、等)が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウムを対極層として好ましく使用することができる。対極の好ましい支持基板の例は、ガラスまたはプラスチックであり、これに上記の導電剤を塗布または蒸着して用いる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、 3 nm ～ $10 \mu\text{m}$ が好ましい。対極導電層が金属である場合は、その厚さは好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは 10 nm ～ $3 \mu\text{m}$ の範囲である。対極層の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては $50 \Omega/\square$ 以下であり、さらに好ましくは $20 \Omega/\square$ 以下である。

【0087】導電性支持体と対極のいずれか一方または両方から光を照射してよいので、感光層に光が到達するためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明であれば良い。発電効率の向上の観点からは、導電性支持体を透明にして、光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような対極としては、金属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはプラスチック、あるいは金属薄膜を使用できる。

【0088】対極は、電荷移動層上に直接導電材を塗布、メッキまたは蒸着(PVD、CVD)するか、導電層を有する基板の導電層側を貼り付ければよい。また、導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。なお、好ましい金属リードの材質および設置方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体の場合と同じである。

【0089】(F) その他の層

電極として作用する導電性支持体および対極の一方または両方に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けても良い。これらの機能性層の形成には、その材質に応じて

塗布法、蒸着法、貼り付け法等を用いることができる。

【0090】(G) 光電変換素子の内部構造の具体例
上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく2つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。図2～図9に本発明に好ましく適用できる光電変換素子の内部構造を例示する。

【0091】図2は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と、電荷移動層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造となっている。図3は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30および対極導電層40をこの順で設け、さらに支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図4は、支持基板50上にさらに導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30と透明対極導電層40aとを設け、一部に金属リード11を設けた透明基板50aを、金属リード11側を内側にして配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図5は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10a(または40a)を設けたもの1組の間に下塗り層60と感光層20と電荷移動層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造である。図6は、透明基板50a上に透明導電層10a、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30および対極導電層40を設け、この上に支持基板50を配置したものであり導電層側から光が入射する構造である。図7は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30および透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図8は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30および透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。図9は、支持基板50上に導電層10を設け、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに固体の電荷移動層30を設け、この上に一部対極導電層40または金属リード11を有するものであり、対極側から光が入射する構造となっている。

【0092】〔2〕光電池

本発明の光電池は、上記光電変換素子に外部負荷で仕事をさせるようにしたものである。光電池のうち、電荷輸送材料が主としてイオン輸送材料からなる場合を、特に光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。光電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマー等で密着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体および対

極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のもので良い。本発明の光電変換素子を太陽電池に適用する場合、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。また、本発明の色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ボッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型モジュール構造等が知られており、本発明の色素増感型太陽電池も使用目的や使用場所および環境により、適宜これらのモジュール構造を選択できる。具体的には、特願平11-8457号に記載の構造や態様とすることが好ましい。

【0093】本発明の光電変換素子を基板一体型モジュール化した構造の一例を図10に示す。図10は、透明な基板50aの一方の面上に透明な導電層10aを設けた後、下塗り層60を設置し、この上にさらに色素吸着TiO₂を含有した感光層20、電荷移動層30および金属対極導電層40を設けたセルがモジュール化されており、基板50aの他方の面には反射防止層70が設けられている構造を表す。このような構造とする場合、入射光の利用効率を高めるために、感光層20の面積比率(光の入射面である基板50a側から見たときの面積比率)を大きくした方が好ましい。

【0094】図10に示した構造のモジュールの場合、基板上に透明導電層、感光層、正孔輸送層、対極等が立体的かつ一定間隔で配列されるように、選択メッキ、選択エッチング、CVD、PVD等の半導体プロセス技術、あるいはバターン塗布または広幅塗布後のレーザークリーニング、プラズマCVM(Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p373-381等に記載)、研削等の機械的手法等によりバターニングすることで所望のモジュール構造を得ることができる。

【0095】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1

1. 二酸化チタン分散液の調製

1-1. 分散液A

ソーラロニクス社製T1-Nano xide-D(アナターゼ型酸化チタン分散物、pH=0.8)10gに分子量50,000のPEG(ポリエチレングリコール)0.15gを添加し、十分に溶解、分散し分散液Aとした。

1-2. 分散液B~H

分散液A 10. 15 g に対して 1 mol/dm^3 の硝酸水溶液およびNaOH(固体)他、表1に示した金属化合物を表1にある量添加し、十分溶解、分散し分散液B*

* ~Hとした。

【0096】

【表1】

分散液	添加物	
	金属化合物	添加量 (mol%は対Ti原子)
A	なし	—
B	Na(OH)	2.6 mg (0.33mol%)
C	Na(OH)	8.6 mg (1.0mol%)
D	Na(OH)	2.6 mg (3.3mol%)
E	KCO ₂	1.2 mg (1.0mol%)
F	Al(OH) ₃	4.5 mg (3.3mol%)
G	(CF ₃ COO) ₄ Sn	3.2 mg (1.0mol%)
H	Sr(OH) ₂	1.2 g (25mol%)

【0097】2. 色素を吸着したTiO₂電極の作製
素子構造が図1の態様となるようフッ素をドープした酸化スズをコーティングした導電性ガラス(日本板硝子製; 25 mm × 100 mm、面積抵抗 10 Ω/□)の導電面側の一部(端から5 mm)をガラスで覆って保護した後、400°Cのホットプレート上に置き、酸素濃度5~10%雰囲気下で、スプレーイリシス法(チタニウムイソブロボキシド5.68 g、アセチルアセトン4.1 ml、エタノール8.0 mlの溶液を噴霧)により二酸化チタン薄膜下塗り層(厚み約3.0 nm)を形成した。さらに、導電面側の一部(端から3 mm)に粘着テープを張ってスペーサーとし、この上にガラス棒を用いて上記の(表2に記載されている)二酸化チタン分散液を塗布した。塗布後、粘着テープを剥離し、室温で1時間風乾した。次に、このガラスを電気炉(ヤマト科学製マッフル炉FP-32型)に入れ、550°Cにて30分間焼成した。ガラスを取り出し、露点-40°Cの乾燥した環境で電極表面が120°Cになるまで冷却した後、色素R-1の溶液(3 × 10⁻⁴モル/リットル、溶媒: エタノール: t-ブタノール: アセトニトリル=1:1:2)に40°Cで振とうしながら4時間浸漬した。色素吸着済み電極をアセトニトリルで洗浄、自然乾燥し、22 mm × 19 mm 角に切断加工して電極を得た。このようにして得られた感光層(色素が吸着した二酸化チタン層)の塗布量は約9 g/m²であった。

【0098】3. 電荷移動層の形成および光電池の作製
上記2で作製した電極を26 mm × 18 mmの大きさに裁断し、中心部14 mm × 14 mm角を残し、二酸化チタン粒子層を除去した。

3-1. イオン電荷移動層の形成

調製した電極と同じ大きさの白金蒸着ガラス(対極、白金層の膜厚=1 μm、ガラス膜厚=1.1 mm)とを、ポリエチレン製のフレーム型スペーサー(厚さ10 μm)を挟んで、長辺方向に端子用の末端部である幅4 mmを交互に外へ出して重ね合わせた(図11)。受光部であるTiO₂透明電極基板の面を残して全体をエボキ

20

30

40

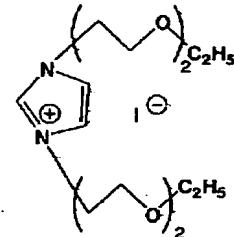
50

シ樹脂接着剤でシールした。次に、スペーサーの側面に注液用の小孔を空け、電極間の空間に毛細管現象を利用して、電解質(化合物1: 化合物2: 沃素: CF₃COOLi: CF₃COONa=15:35:1:1:1(質量比))を80°Cにてしみ込ませた。

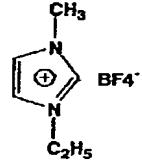
【0099】

【化14】

化合物1



化合物2



【0100】小穴は、エボキシ樹脂接着剤でシールした。

3-2. 正孔輸送層

下記組成のめっき液を調液した。

(めっき液組成)

水酸化ナトリウム	1.0 g
硫酸銅5水塩	1.0 g
EDTA2Na2水塩	3.0 g
ホルムアルデヒド	4 g
2,2'-ジビリジル	5.0 mg
NaCN	3.0 mg
K ₃ Ni(CN) ₄	1.5 mg
PEG1000	2.5 mg

upto (水) 1 L
めっき液のpHは12であった。めっき液を空気でエアレーションしながら、50°Cに保温し、電極の導電面露出部分およびセルの周辺1mm幅を保護したものを浸漬することで無電解めっきし、約1.5時間放置した後、洗净、乾燥することでCu層を形成した。さらに、Cu層を形成したものを、密閉した沃素蒸気中に室温にて1時間エージングすることで、CuをCuIに変換してCuI層を形成した。この方法で形成した正孔輸送層は多孔膜中に深く浸透していることが断面SEMより確認できた。光電変換素子は上記3-2によって形成した電荷移動層上に、白金蒸着ガラス（白金層の膜厚=1μm、ガラス膜厚=1.1mm、サイズ1cm×2.5cm）を重ね合わせ、光電池を作製した。

【0101】これら3-1および3-2により、図1に示したとおり、ガラス50a、導電層10a、TiO₂、*

光電池		分散液	電荷移動層	開放電圧(Voc) (V)	変換効率 (%)
101	比較例	A	イオン輸送型	0.59	4.5
102	本発明	B	〃	0.61	4.6
103	本発明	C	〃	0.64	4.7
104	本発明	D	〃	0.68	4.4
105	本発明	E	〃	0.63	4.6
106	本発明	F	〃	0.63	4.6
107	本発明	G	〃	0.61	4.5
108	本発明	H	〃	0.71	3.7
109	比較例	A	正孔輸送型	0.46	2.7
110	本発明	B	〃	0.48	2.8
111	本発明	C	〃	0.52	2.9
112	本発明	D	〃	0.57	2.7

【0104】表2より、本発明の工程により作製した、チタン以外の金属を含有した酸化チタン電極を用いた光電池（102～108）は、用いない光電極（101）に対し、開放電圧（Voc）が高いことが分かる。この傾向は電荷移動層に正孔輸送型の層を用いた場合（110～112）においても同様である。開放電圧は、金属の添加量が多くなる（102→103→104）とそれに対応し大きくなる傾向にある。しかし、変換効率としては必ずしもそうではなく、適点があるようと思われる（103>102、104）。また、添加する金属によりVocの増加傾向は異なるが、ナトリウムとカリウムとでは大きな差は無かった。光電池108の様に主金属に対し、十分多い量を添加し焼成した場合、焼成電極のXRDより混合金属酸化物が生成していることが分かった。108ではアナターゼTiO₂とチタン酸ストロンチウムの混合物が生成していた。102～107の焼成後電極に置いてはTCOおよびアナターゼTiO₂以外のピークは観察されなかった。

【0105】実施例2

実施例1で用いた酸化チタンの分散物の替わりに、酸化亜鉛の微粒子分散物を用いて同様に行ったところ、水酸化スズを添加した系で大幅にJsc（短絡電流密度）が

* 下塗り層60（電極Bを用いた場合）、色素の吸着したTiO₂電極層20、電荷移動層30、対極（白金層40+ガラス50a）が順に積層された光電池が作製できた。

【0102】4. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ製）の光を分光フィルター（Orion社製AM1.5G）を通すことにより模擬太陽光を発生させた。この光の強度は100mW/cm²であった。模擬太陽光を照射し、前述の光電池の導電性ガラスと対極層間に発生した電気を電流電圧測定装置（ケースレーSMU2400型）にて測定した。開放電圧（Voc）と変換効率（η）を表2に記載した。

【0103】

【表2】

30 増大する現象が見られた。同様の傾向は、水酸化アルミニウムを添加した系、酸化ニオブやチタン酸ストロンチウムに水酸化スズを添加した系などに見られた。これらは、酸化亜鉛、酸化ニオブ、チタン酸ストロンチウムのように色素吸着が少ない酸化物半導体に対し色素吸着量を増大させる効果があるためと思われる。

【0106】

【発明の効果】本発明の色素増感光電変換素子および光電池は、取り出し電圧に優れ、高変換効率である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す40 部分断面図である。

【図2】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図3】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図4】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図5】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図6】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 7】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 8】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 9】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 10】 本発明の光電変換素子を用いた基板一体型光電池モジュールの構造の一例を示す部分断面図である。

【図 11】 実施例での電極の重ね合わせ方の例を示す模式図である。

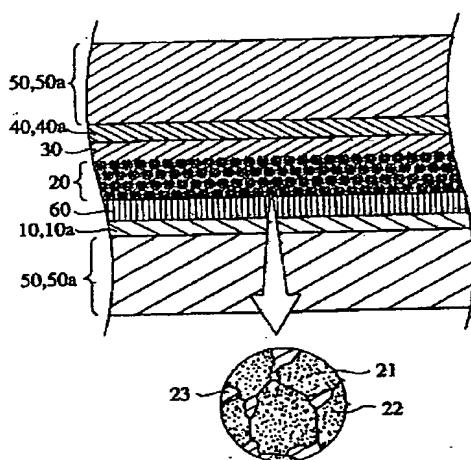
【符号の説明】

- 1 色素吸着二酸化チタン電極
- 2 対極（白金蒸着ガラス）
- 3 二酸化チタン層が存在する受光部分

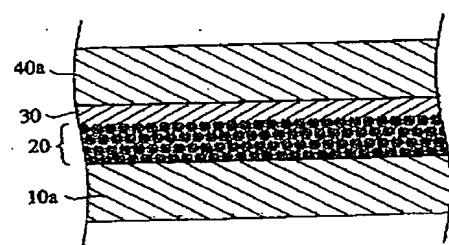
- * 10 導電層
- 10a 透明導電層
- 11 金属リード
- 20 感光層
- 21 半導体微粒子
- 22 色素
- 23 電荷輸送材料
- 30 電荷移動層
- 40 対極導電層
- 40a 透明対極導電層
- 50 基板
- 50a 透明基板
- 60 下塗り層
- 70 反射防止層

*

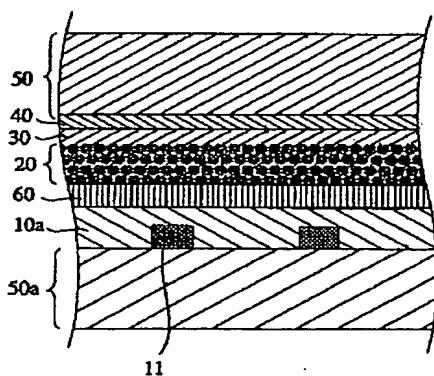
【図 1】



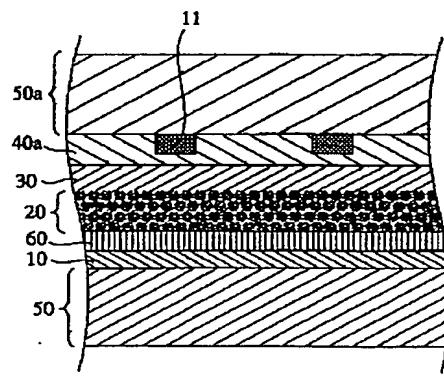
【図 2】



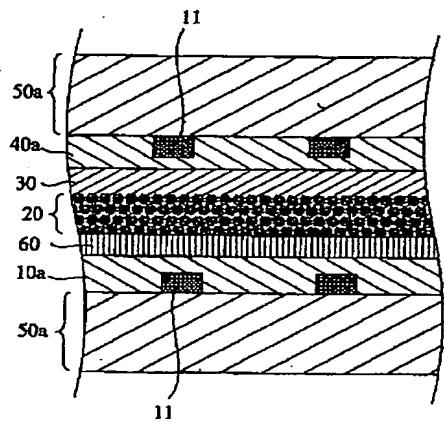
【図 3】



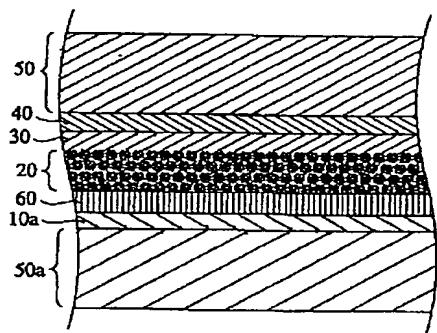
【図 4】



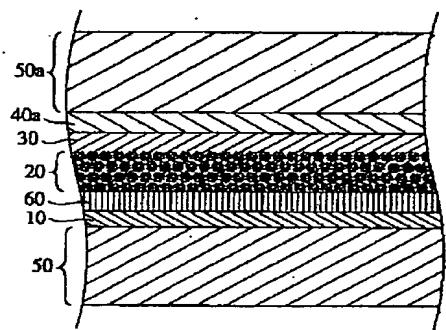
【図5】



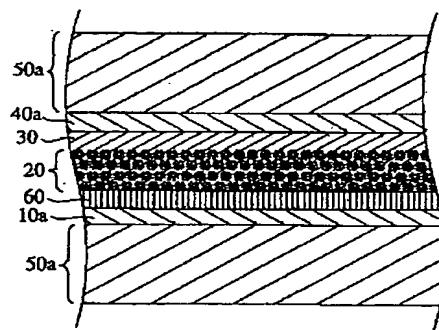
【図6】



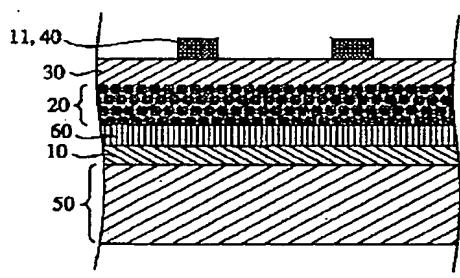
【図7】



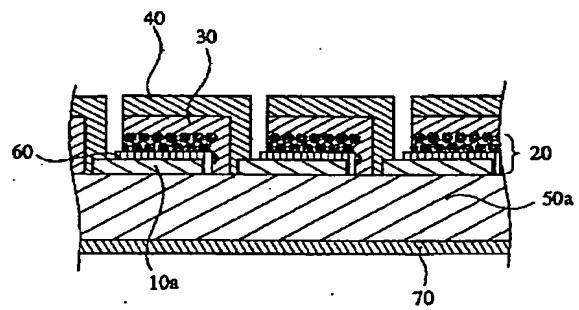
【図8】



【図9】



【図10】



〔図11〕

